

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—7471

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/16  
// C 08 G 18/08

識別記号  
C E J

庁内整理番号  
7102—4 J  
7016—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 感圧性接着材料の製造方法

⑰ 特 願 昭56—105488

⑱ 出 願 昭56(1981)7月8日

⑲ 発 明 者 倉重友三

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660  
番地

⑲ 発 明 者 島田英俊

木更津市清見台南2丁目9番地

⑲ 発 明 者 大仲潔

浦安市当代島39番地

⑲ 出 願 人

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1  
番1号

⑲ 代 理 人

弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1 発明の名称

感圧性接着材料の製造方法

2 特許請求の範囲

- 1) (A) 活性水素基含有化合物、(B) 粘着性付与物質および (C) ポリイソシアネート化合物からなる粘着剤組成物よりなる接着剤層を支持体上に形成する感圧性接着材料の製造において、硬化反応完結前に接着剤層表面を水で処理することを特徴とする感圧性接着材料の製造方法。
- 2) 粘着性付与物質が漆油樹脂および/または粘着付与樹脂である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- 3) 活性水素基とイソシアネート基の割合が1:0.5~0.95(当量比)である特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は感圧性接着材料の製造方法に関し、詳しくは各種被着体に対してすぐれた接着力を有するポリウレタン系感圧性接着材料を短縮された工

程で得ることを可能にした製造方法に関する。

従来、接着、包装、絶縁、防食、制振などを目的として用いられる感圧性接着材料の製造方法としては、(1) ゴム系もしくはアクリル系の高分子材料に、粘着付与樹脂、軟化剤、可塑剤などを配合した混合物を有機溶剤に溶解せしめ固形物30%程度の溶液とした溶剤型接着剤組成物をプラスチックシートなどの支持体上に塗布し、後の加熱乾燥工程で溶剤を揮散せしめ、支持体上に接着剤層を形成した後剥離紙を重ねて巻きとる方法がある。しかし、この方法で用いる溶剤は接着剤としての機能には何ら寄与せず、しかも固形分に対して多量に用いなければならないために、溶剤を揮散させる装置や熱源、さらには溶剤を回収するための装置を必要とするなどの欠点がある。

これらの欠点を改善するものとして、(2) 粘着付与樹脂を配合したポリウレタン系、すなわち無溶剤型の接着組成を用いる方法が提案されている。しかし、この製造方法では接着剤層の硬化反応のために支持体上に接着剤組成物を塗布後、加熱硬

化炉を通す工程が必要である。しかも、この工程においては、接着剤層が粘着性であるためにロールを用いることができず、必然的に長い直線状の設備が必要となり、設備費が高く、かつ広い床面積を必要とするなどの欠点を有している。また、これを解消するために、未硬化時に接着剤層上に剥離紙を重ね合せロールを用いた工程を通して製造することも考えられるが、剥離紙への接着、さらに接着剤層の厚みが比較的に厚い場合には、ロール通過時に剥離紙が折れ、接着剤層表面にしわが発生し品質が悪化する等の大きな欠点がある。

また、従来方法で得られるポリウレタン系の接着剤材料の接着力は必ずしも十分でなく、その利用分野も制限があつた。

本発明者らは、これら従来技術の種々の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、活性水素基含有化合物を粘着性付与物質共存下ポリイソシアネート化合物と反応させる感<sup>は</sup>圧接着剤材料の製造において、硬化反応完結前の接着剤層表面を水で処理することにより、ロールへの粘着を防止する

ことが可能であることを見いだした。しかも、この水の処理は感圧性接着剤材料の接着力に対して何ら悪影響を及ぼさないばかりか、むしろ接着力が大巾に向上することを見いだした。本発明は、これらの知見をもとに完成されたものである。

すなわち本発明は、(A)活性水素基含有化合物、(B)粘着性付与物質および(C)ポリイソシアネート化合物からなる接着性組成物よりなる接着剤層を支持体下に形成する感圧性接着剤材料の製造において、硬化反応完結前に接着剤層表面を水で処理することを特徴とする感圧性接着剤材料の製造方法を提供するものである。

本発明の感圧性接着剤材料の製造方法は、接着剤層表面を水で処理するという工程を採用することにより、未硬化時の接着剤層のロールへの粘着を防止し、従来の長い直線状の加熱硬化設備を用いる製造方法に比べて、ロールを用いるきわめて短縮された硬化設備を用いることを可能にしたものである。

本発明の感圧性接着剤材料の製造方法に用いる接

着性組成物は(A)活性水素基含有化合物、(B)粘着性付与物質および(C)ポリイソシアネート化合物からなるものである。ここにおいて、(A)活性水素基含有化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロペン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどの低分子ポリオール；エチレンジアミン、4, 4'-メチレン-ビス-2-クロロアニリン、4, 4'-メチレン-ビス-2-エチルアニリンなどのアミン化合物または低分子ポリオールもしくはアミン化合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加重合して得られる、たとえばビスフェノールのプロピレンオキシド付加物などのポリエーテルポリオールなどがある。さらにエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの多価アルコールとフタル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸などの多塩基酸との縮合重合物であつて末端に水酸基を有するポ

リエステルポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油、トール油などもあげることができる。また分子末端に水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などの活性水素基を有する液状ゴムがある。

これら液状ゴムとしては、数平均分子量が500～25000の炭素数4～12のジエン重合体、共重合体さらにはこれらジエンモノマーと炭素数2～22のα-オレフィン性付加重合性モノマーとの共重合体がある。具体的には、ポリブタジエンホモポリマー、ポリイソブレンホモポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン-ε-オクタデシルアクリレートコポリマーなどがある。なかでも粘度が室温で2000ポイズ以下のものが好ましく、さらに500ポイズ以下のものがより好ましい。また、その微細構造としては1, 4結合が50%以上の液状ゴムが好ましく用いられる。

活性水素基含有化合物としては、以上のべたように多くの種類があり、その種類については特に制限されるものではないが、次にのべる粘着付与物質との相溶性あるいは配合可能な範囲の広さ、耐水性などから活性水素基を有する液状ゴムの単独使用または他の化合物との併用が好ましい。

次に、本発明で用いる(b)粘着性付与物質としては、瀝青物質や粘着付与樹脂がある。ここで瀝青物質としては特に制限はなく、ストレートアスファルト、セミブロンアスファルト、ブロンアスファルトあるいはこれらの混合物を例示することができる。次に粘着付与樹脂としてはアルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ロジン、水添ロジン、クマロン樹脂、脂肪族および芳香族石油樹脂などを例示することができる。これら粘着性付与物質としては40～150℃程度の軟化点を有するものが用いられる。

この粘着性付与物質の配合量は、製造する感圧性接着材料の使用目的、接着剤層の厚みなどによ

って自由に選択することができる。通常(A)活性水素基含有化合物100重量部に対して10～1000重量部、好ましくは20～600重量部の範囲である。この配合量はまた活性水素基含有化合物の種類によっても異なり、前記したように活性水素基含有液状ゴムを用いることによつて、その配合量を多くすることが可能となり、結果として接着剤のコストが非常に安価になる。従つて、接着剤層を厚くすることにより、単なる感圧性の感圧機能のみにとどまらず、たとえば接着性を有する制振材料としての利用を可能にするものである。

次に、本発明で用いる(c)ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個もしくはそれ以上のイソシアネート基を有する有機化合物であつて、前記活性水素基含有化合物の有する活性水素基に対する反応性イソシアネート基を有する。このようなポリイソシアネート化合物はよく知られており、またポリオールとポリイソシアネートを予め反応せしめて得られる末端イソシアネート基を有するプレポリマーの形の化合物であつてもよい。ポリ

イソシアネート化合物の例としては、通常の芳香族、脂肪族および脂環族のものをあげることができ、たとえばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、液状変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、ポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネート付加反応物などがある。

これらポリイソシアネート化合物は、前記活性水素基含有化合物の硬化乃至架橋成分として作用し、その配合量は、通常そのイソシアネート基が活性水素基含有化合物の活性水素基に対して0.3～0.98当量、より好ましくは0.4～0.95当量となるように決定すればよい。この配合量が0.5未満と少なすぎると、接着力が小さく実用上使用

に耐えないばかりか耐熱性、耐寒性も悪い。また、0.98を越えて過剰に配合すると、耐熱性や耐寒性は良好であるが、接着力が大巾に低下するので好ましくない。

以上詳述したように、本発明で用いる接着性組成物は、(A)、(B)、(C)の3成分を必須とするものであるが、必要により他の助剤を加えることを制限するものではない。また、その添加方法についても特に制限されるものではないが、有利にはポリイソシアネート化合物の添加前に添加し、十分混合する方法が採用される。

用いられる助剤としては、(1)ジ・エ・ブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクタチル酸金属塩などのウレタン触媒、(2)ジオクタルフタレート、プロセスオイルなどの粘度調整剤、(3)カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、マイカ、各種繊維材料などの充てん剤、(4)老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、調整

剤、固着色剤などがある。

次に、本発明の感圧性接着材料の製造方法について説明する。

先ず、(A)活性水素基含有化合物と(B)粘着性付与物質、さらに必要な助剤を加えてペンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて均一に混合せしめ、次いでポリイソシアネート化合物を加えて十分混合する。混合物が多い場合には多液連続混合機を用いることが好ましい。

次いで、この混合物を支持体上にそのまま、あるいは下塗層を介してリバースコーター、キスコーター、ナイフコーターあるいは押出機などを用いて塗布流延し接着剤層を形成させる。支持体としては、織物、紙、アルミニウムなどの金属、セロハン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムまたはシートから使用目的により任意に選択される。また支持体上に形成される接着剤層の厚みは通常20μ以上であり、接着テープ、接着箔などの用途から防食シート、制振シートなど他の

機能を有する用途などによって広い範囲、すなわち数mmの範囲のものまで製造することができる。

このように接着剤層の形成が終った支持体は、加熱炉中に導かれ40～100℃の条件下で接着剤層の硬化反応をさせて流動、糸引き、剥離紙への剥離のしない感圧性接着層に転化するものであるが、本発明の特徴は、接着剤層の硬化反応完了前に接着剤層の表面を水で処理するものである。水を用いる処理方法としては、水または温水中に浸漬する方法、水または水蒸気を吹きつける方法、あるいはこれらを組合せる方法などがある。

この水の処理によって硬化反応完了前の接着剤層はロールに対する粘着性が低下し、従来粘着性のためにこの硬化工程で使うことができなかったロールを用いる曲線的な短縮されたコンパクトな設備の採用を可能にしたものである。

本発明者らは硬化反応完了前の接着剤層とロールの間に水を存在させてロールとの粘着力を低下させることはある程度可能なことではないかと考えたが、同時に接着剤層表面の硬化反応が完了し

粘着力が大巾に低下して感圧性接着材料としての性能を有する材料は得られなくなるものと推定した。ところが本発明者らの実験によれば、驚くべきことに、ロールへの粘着の問題がないばかりか、その粘着力においても、水を用いなかつた場合よりも大巾に向上するというまったく意外の効果があることがわかった。これらの事実、本発明者らの研究によつてはじめて明らかになったところのものである。

このようにして得られた感圧性接着材料は接着剤層の硬化反応の終了後、剥離紙を重ね合せてロール状に巻きとられ製品となる。

以上詳述したように、本発明の方法は従来の製造方法に比較して、接着剤層の硬化反応工程を非常に短縮された設備で行なうことを可能にしたものである。従つて、生産性の向上と共にその製造コストを大巾に低下するものである。さらに、接着剤層の厚みも自由に変化させることが可能であり、多量の製品を提供するものである。また、その接着性能に關しても大巾に向上した接着材料の

提供を可能にしたものである。

本発明の方法で得られた感圧性接着材料は、未反応の活性水素基を残し、さらに粘着性付与物質の併用とあいまつてすぐれた自己接着性を有している。また、活性水素基含有化合物や粘着性付与物質の種類の選択、配合量、さらには活性水素基に対するイソシアネート基の割合などを變化させることによつて、使用目的に応じた粘着力レベルの材料の製造が可能である。

従つて、本発明の製造方法で得られる感圧性接着材料は粘接着テープ、絶縁テープ、防食テープ、パッキング材料、制振材料などに用いられる。

以下に本発明<sup>2</sup>実施例を示す。

#### 実施例

末端水酸基を有する液状ポリブタジエン（数平均分子量2800、粘度50ポイズ（30℃）、水酸基含有量0.85meq/g、微細構造トランス-1,4 60%、シス-1,4 20%、ビニル-1,2 20%）100重量部、ストレートアスファルト（60/80）150重量部、ジ- $\alpha$ -ブチ

ルズジラウレート0.05重量部を70℃で十分混合した後、ポリメチレンポリフエニルイソシアネート（イソシアネート含有量50.6重量%）7重量部（MOQ/OH=0.65）を添加攪拌し粘着組成物を得た。この粘着組成物を綿布上に塗布し、ポリイソシアネート添加後から2分、15分、90分後に水中に浸漬し、60分後にとりだし60℃で1時間乾燥して感圧性接着材料を得た。この粘着組成物の硬化時間は65℃で約15分である。なお、この場合水に浸漬することによって金属ロールへの付着はみられなかった。

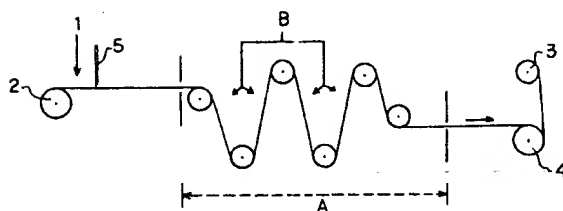
得られた感圧性接着材料の粘着面を下にして被着体の上に重ね合せ、5kgのロールを3回走らせて荷重を与えておさえ、24時間後に180度ピール強度を測定した。結果を表に示す。

表 (kg·f/inch)

被 着 体	2分後浸漬	15分後浸漬	90分後浸漬	浸漬なし
電着塗装鋼板	4.7	5.4	5.4	3.2
アルミニウム板	6.8*	6.4*	5.3	5.4

材料破壊、他は界面破壊

## 第 1 図



## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の説明図である。

1...粘着組成物、2...支持体、3...剥離紙、4...感圧性接着材料、5...ドクターナイフ、A...硬化反応帯、B...水処理

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 勝郎



手続補正書（自発）

昭和56年11月27日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

## 1. 事件の表示

特願昭56-105488

## 2. 発明の名称

感圧性接着材料の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
出光興産株式会社

## 4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋1丁目1番10号

西勘ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 勝郎

電話(275)0721番



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄および図面の簡単な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁8～9行目の「支持体」を「支持体上」に訂正する。

(2) 同第16頁3行目の「1...粘着組成物」を「1...感圧性接着材料」に訂正する。

(以上)